原油污染土壤的颗粒活性炭增强微波热修复研究

李大伟, 张耀斌, 全燮*, 赵雅芝
(大连理工大学环境与生命学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116023)

摘要: 利用微波加热技术的加热速度快、内外同时加热及选择性加热特点, 快速修复原油污染土壤并将污染油有效回收. 在污染土壤中加入一定量的强微波吸收体——颗粒活性炭, 提高土壤体系利用微波的能力, 使土壤在微波场中加热到较高温度, 从而去除污染油并将其在冷凝装置中冷凝回收. 考察了相关参数对修复效果的影响及污染油的回收情况. 结果表明, 在颗粒活性炭剂量(质量分数)为 10.0%、微波功率为 800 W、系统压力为 0.08 MPa、载气流速为 150 mL·min^{-1} 条件下, 该修复方法可在 15 min 内将土壤中污染油去除 99% 以上; 同时将 91% 左右的污染油回收, 与初始污染油相比, 回收油的化学组成没有明显变化. 此外, 研究结果显示, 颗粒活性炭可重复用于增强微波热修复污染土壤且重复使用中其增强能力基本不变.

关键词: 污染土壤; 原油; 微波; 修复; 颗粒活性炭
中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)02-0557-06

Microwave Thermal Remediation of Soil Contaminated with Crude Oil Enhanced by Granular Activated Carbon

LI Da-wei, ZHANG Yao-bin, QUAN Xie, ZHAO Ya-zhi
(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: The advantage of rapid, selective and simultaneous heating of microwave heating technology was taken to remediate the crude oil-contaminated soil rapidly and to recover the oil contaminant efficiently. The contaminated soil was processed in the microwave field with addition of granular activated carbon (GAC), which was used as strong microwave absorber to enhance microwave heating of the soil mixture to remove the oil contaminant and recover it by a condensation system. The influences of some process parameters on the removal of the oil contaminant and the oil recovery in the remediation process were investigated. The results revealed that, under the condition of 10.0% GAC, 800 W microwave power, 0.08 MPa absolute pressure and 150 mL·min^{-1} carrier gas (N_2) flow-rate, more than 99% oil removal could be obtained within 15 min using this microwave thermal remediation enhanced by GAC; at the same time, about 91% of the oil contaminant could be recovered without significant changes in chemical composition. In addition, the experiment results showed that GAC can be reused in enhancing microwave heating of soil without changing its enhancement efficiency obviously.

Key words: contaminated soil; crude oil; microwave; remediation; granular activated carbon (GAC)

石油作为重要能源广泛应用于人类生产生活中. 东北老工业基地是我国主要的原油产区, 大量原油在开采、运输、储存和加工等过程中不同程度地进入土壤, 造成该地区油田附近土壤严重的原油污染[1]. 当前人们研究的石油污染土壤修复方法主要有生物修复、化学清洗、通风除污及热修复等. 其中, 热修复因除污效率高、不受污染物种类限制等优点被认为是一种有效的修复方法[2]. 但在传统的热修复方法中, 土壤加热由外到内, 加热速度慢; 为使内层土壤达到适合污染物去除的温度, 往往需要将外层土壤加热到很高温度, 致使外层土壤结构发生变化, 阻碍内层土壤中污染物的去除, 并导致内层污染物向外迁移时发生高温热解, 不利于有用污染物的回收[3].

微波加热技术具有加热速度快、内外同时加热及选择性加热特点, 将其用于污染土壤修复可以避免上述传统热修复中的不利问题. 目前利用微波加热技术修复有机污染土壤的研究主要有: ①对挥发性、半挥发性有机物污染土壤, 采取微波诱导蒸汽蒸溜的方法进行修复, 即向土壤中加入一定量的水, 水作为强微波吸收体在微波辐照下迅速升温, 污染物几乎与水同时受热并随水蒸气挥发出土壤[4~6]; ②对持久性有机物污染土壤, 向土壤中加入一定量的金属氧化物和强酸(碱)作为吸波材料或催化剂, 使土壤中大部分有机污染物在微波辐照下被催化热分解[7~9]. 利用微波加热技术的特点快速修复原油污染土壤并将污染油有效回收的研究还鲜有报道.

收稿日期: 2008-02-28; 修订日期: 2008-06-09
基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418504)
作者简介: 李大伟(1977~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为微波技术在污染土壤修复中的应用, E-mail: lidw1027@yahoo.com.cn
* 通讯联系人, E-mail: quanxie@dlut.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

本研究通过向污染土壤中加入强微波吸收体——颗粒活性炭提高土壤的微波加热能力, 以颗粒活性炭增强的微波热修复方法对实际原油污染土壤进行修复, 考察了修复参数对修复效果的影响、污染油的回收及颗粒活性炭的重复利用情况.

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

实验材料: 四氯化炭(CP); 正己烷(CP); 二氯甲烷(CP); 硅胶(层析用); 煤质颗粒活性炭(GAC, 粒径 2~ 10 mm, 上海正海活性炭股份有限公司); 原油污染土壤(采自辽河油田某管道漏油处, 原油占土壤的质量分数为7.81%).

实验仪器: 功率连续可调微波炉(MCL, 四川大学电信学院); K 型热电偶(K-161, 沈阳市中色测温仪表研究所); 循环水真空泵(SHZ-D(Ⅲ), 巩义予华仪器有限公司); 红外分光测油仪(Oil 460, 北京华夏科创公司); 气相色谱仪(GC-FID, SHIMADZU GC-2010, 日本).

1.2 实验方法

实验装置如图 1 所示. 微波源为一台改装的、功率连续可调的家用微波炉(2.45 GHz), 反应器由 2 个带筛板的石英玻璃管组成, 反应温度通过 K 型热电偶测定, 冷凝回收装置及压力控制装置依次与反应器出口相连.

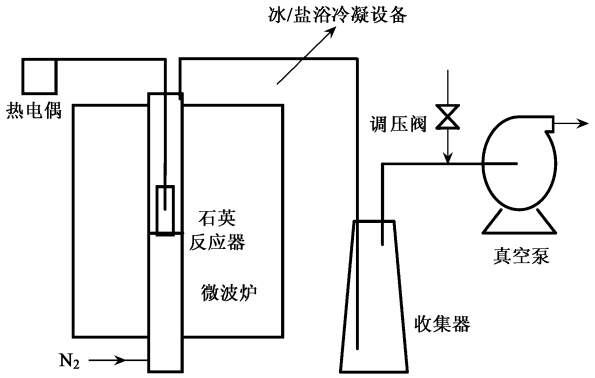

图 1 实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

将污染土壤风干、粉碎并过 60 目筛网去除杂质, 在过筛后土壤中加入一定量的颗粒活性炭搅拌均匀, 取 20.0 g 混合物放入石英反应器中, 以氮气为载气将反应器中的氧气去除后, 将系统压力及载气流速调到预设值, 进行微波辐照, 土壤中的原油污染物在微波加热下挥发并在冷凝装置中得到冷凝回收. 微波辐照到预定时间后关闭微波源并立即读出热电偶所示温度, 当反应器冷却到室温后, 将土壤样品及回收油取出进行分析.

1.3 分析测定

污染油去除率分析: 实验参照美国材料与实验学会的总石油烃-红外分光光度法(TPH-IR, ASTM Method D 7066-04) 测定污染土壤样品中的污染油浓度, 并按公式(1) 计算修复过程对污染土壤中污染油的去除率(RE):

$$RE = \frac{c_0 - c_r}{c_0} \times 100\% \qquad (1)$$

式中, c_0 为修复前土壤中污染油的初始浓度; c_r 为修复后土壤中污染油的残余浓度.

污染油组分分析: 以正己烷与二氯甲烷的混合液(体积比 1∶1) 为溶剂萃取土壤样品, 萃取液经硅胶柱层析、溶剂洗脱前处理[10] 后进气相色谱(GC-FID) 分析, 并与标准石油烃谱图进行比较确定污染油组分. 回收油采用相似的方法进行分析. GC-FID 分析条件: DB-5 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气为高纯氮气(3 mL·min^{-1}); 程序升温: 40 ℃(3 min) → 5 ℃·min^{-1} → 280 ℃(20 min); 进样口、检测器温度分别为 280 ℃、300 ℃.

2 结果与讨论

2.1 修复参数对修复效果的影响

2.1.1 颗粒活性炭剂量的影响

非单一组成物质在微波场中的吸波升温行为可由公式(2) 表示[11]:

$$\frac{T - T_0}{t} = \frac{2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon''_{eff} |E|^2}{\rho C_p} \qquad (2)$$

式中, T 为物质微波加热后的温度, T_0 为物质的初始温度, t 为微波辐照时间, f 为微波频率, ε_0 为真空介电常数, ε''_{eff} 为物质的有效介电损耗因子, E 为电场强度, ρ 为物质的密度, C_p 为物质的比热. 公式(2) 表明, 物质在某一微波场中的吸波升温行为与其 ε''_{eff} 值有正比关系. 土壤及大部分油类物质的介电损耗因子(ε'') 值一般都很低, 但颗粒活性炭作为一种环境友好的强微波吸收体具有较高的 ε'' 值(见表 1). 因此, 在土壤中加入一定量的颗粒活性炭可以提高体系的 ε''_{eff} 值, 从而增强土壤在微波场中的加热升温效果.

实验在微波功率为 800 W、系统压力为 0.10 MPa、载气流速为 150 mL·min^{-1} 条件下, 改变污染土样中颗粒活性炭的剂量(质量分数), 考察其对土样微波加热和污染油去除率的影响(见图 2). 结果显

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

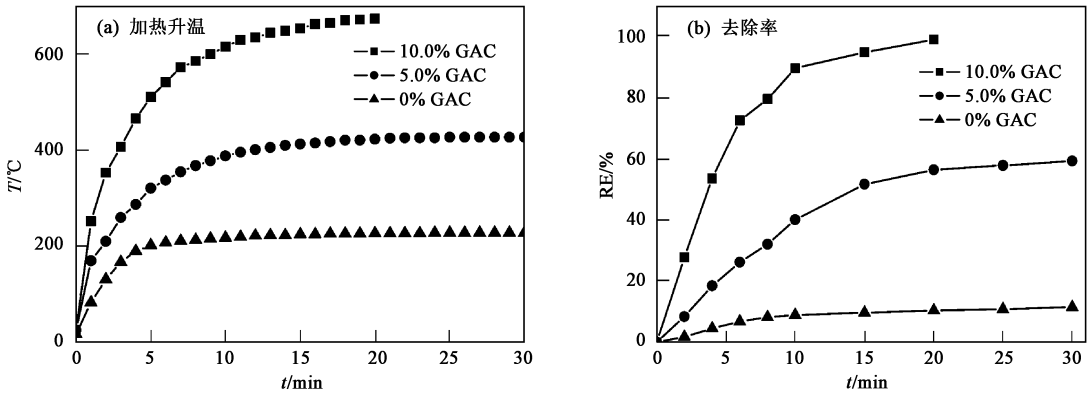

图 2　微波热修复中颗粒活性炭添加剂量对土壤加热升温及污染油去除率的影响

Fig. 2　Influence of GAC dose on temperature profile of the soil sample and RE of the oil contaminant during microwave thermal remediation

表 1　几种物质室温下的介电参数[12, 13]

Table 1　Dielectric parameters of some substances at room temperature

介电参数	颗粒活性炭	石英	油	部分土壤成分	
				长石	云母
介电常数(ε')	≈ 7	3.8	2.0	2.6	1.6
介电损耗因子(ε'')	≈ 2	0.001	0.002	0.02	0.005

示, 污染土样中未加入颗粒活性炭时, 微波辐照 30 min 后仅加热到 230 ℃左右, 污染油的去除率约为 12%; 随着颗粒活性炭剂量增加到 10.0%, 土样可在微波辐照 20 min 时加热到 670 ℃左右, 相应的土样中污染油的去除率可达 99% 以上. 这表明污染土壤中加入适量的颗粒活性炭可以有效增强土壤的微波加热, 从而提高土壤中污染油的去除率.

2.1.2　微波功率的影响

由公式(2)可知, 物质在微波场中的加热升温除了与其本身的介电性能有关外, 还与微波场的场强有关, 而微波场强又与微波输出功率相联系. 实验在颗粒活性炭的剂量为 10.0%, 系统压力为 0.10 MPa, 载气流速为 150 mL·min^{-1}条件下, 改变微波功率, 考察其对污染土样微波加热及修复效果的影响, 如图 3 所示.

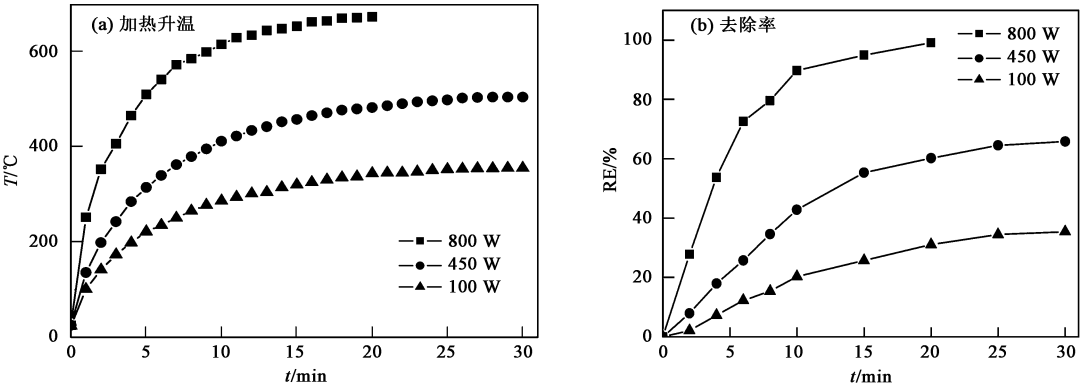

图 3　微波热修复中微波输出功率对土壤加热升温及污染油去除率的影响

Fig. 3　Influence of microwave output power on temperature profile of the soil sample and RE of the oil contaminant during microwave thermal remediation

实验结果显示, 微波输出功率越高, 土壤的微波加热温度越高, 土壤中污染油的去除率也越高, 当微波输出功率为 800 W 时, 土样中的污染油可以在微波辐照 20 min 后去除 99% 以上. 这是因为, 加大微波功率可以提高微波场场强, 从而增强污染土壤微波加热, 提高土壤中污染油的去除效果.

2.1.3　载气流速的影响

载气流速虽然不能改变土壤的介电性能, 但可以影响土壤中解吸下来的污染油组分的传质性能, 增加载气流速可以降低气相中污染油组分的浓度, 增强污染油组分从土相向气相中的转移[12]. 实验在颗粒活性炭的剂量为 10.0%, 微波功率为 800 W, 系统压力为 0.10 MPa 下, 改变载气流速, 考察其对污染土壤修复效果的影响, 如图 4 所示.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

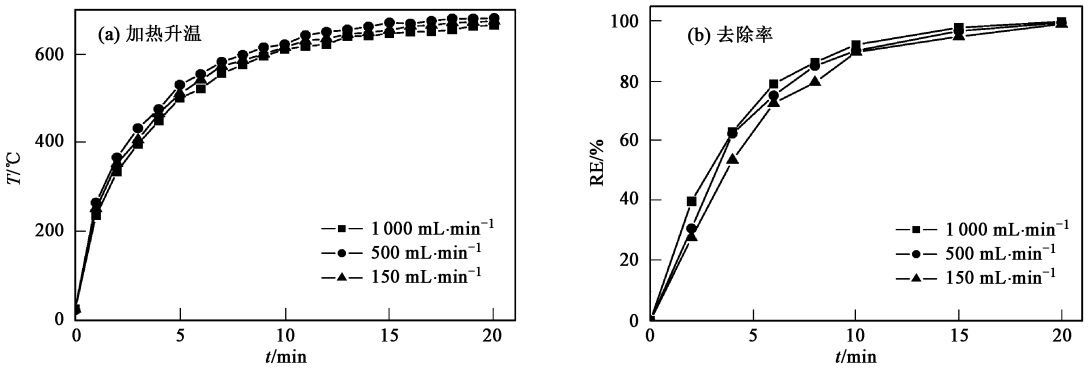

图 4 微波热修复中载气流速对土壤加热升温及污染油去除率的影响

Fig. 4 Influence of carrier-gas flow rate on temperature profile and RE of oil contaminant in the soil sample during microwave thermal remediation

实验结果表明, 随着载气流速的增加, 土壤微波加热效果没有明显变化, 污染油的去除率略有增加, 但增加不明显. 可能的原因是反应器为固定床式反应器, 载气与床层中的土壤接触有限, 因此, 在参数考察范围内, 载气流速的增加对污染油去除的增强效果不明显.

2.1.4 系统压力的影响

实验在颗粒活性炭剂量为 10.0%, 微波输出功率为 800 W, 载气流速为 150 mL·min^{-1}条件下, 改变系统压力, 考察其对土壤加热及污染油去除效果的影响, 如图 5 所示. 结果表明, 系统压力的降低对土壤微波加热没有明显影响, 对污染油的去除率有所提高, 当系统压力为 0.08 MPa 时, 土样中的污染油可以在微波辐照 15 min 后去除 99% 以上; 其后, 系统压力继续降低对污染油的去除率增加贡献不大, 这可能是因为较低的系统压力可以降低土壤中一些污染油组分的沸点, 使这些污染组分可在较低温度下从土壤中去除[12], 而部分污染油组分为难挥发或不挥发组分, 在实验降低系统压力的范围内不能显著提高这些组分的挥发性, 因而只能在一定程度内提高土壤中污染油的去除率.

2.2 污染油的回收

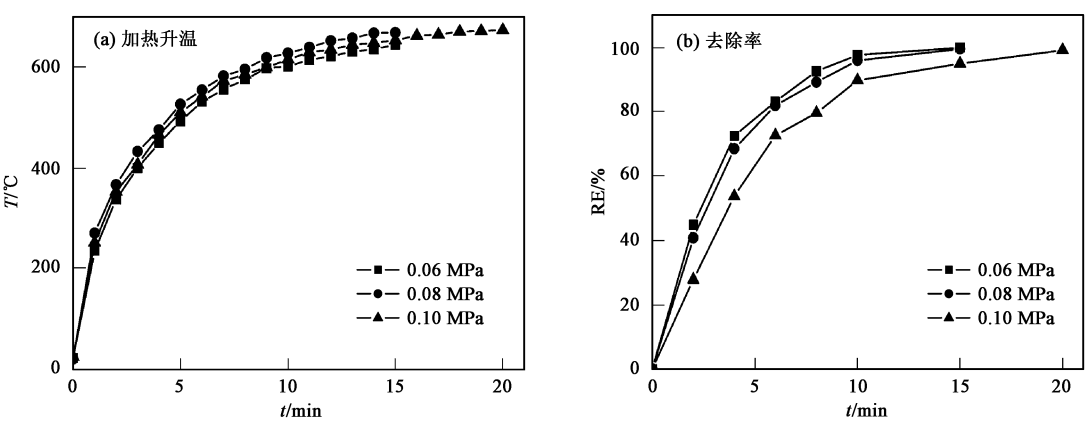

图 5 微波热修复中系统压力对土壤加热升温及污染油去除率的影响

Fig. 5 Influence of absolute pressure on temperature profile of the soil sample and RE of oil contaminant during microwave thermal remediation

实验考察了原油污染土壤在颗粒活性炭剂量为 10.0%, 微波输出功率为 800 W, 载气流速为 150 mL·min^{-1}, 系统压力为 0.08 MPa 条件下微波修复 15 min 后的污染油回收情况. 定量分析表明, 约 91% 的污染油得到回收; 回收油与初始污染油的化学组分比较表明, 大部分污染油组分在不发生热解等化学变化的情况下得到回收, 只有小部分组分裂解, 如图 6 所示. 这可能得益于微波加热技术的选择性加热及内外同时加热特点. 一方面, 微波的选择性加热可以使微波辐照时只有土壤样品本身快速加热升温而反应器其他部分还维持较低温度, 这使得土壤中的污染油组分被加热挥发出土壤基体后很快经历较低温度, 避免了在长时间高温下的热解; 另一方面, 微波对污染土壤内外同时加热, 不需土壤外层具有更

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

高的温度, 从而避免了内层土壤中的污染油组分向土壤基体外迁移时经历高温区域而发生热解. 因此, 修复过程中只有很少部分吸附于土壤空隙中、挥发性较差的长链石油烃, 在土壤升到较高温度时, 因没能及时脱离土壤基体而裂解为小分子的石油烃. 上述结果与分析表明, 颗粒活性炭增强的微波热修复在去除土壤中污染油的同时避免了污染油组分的大量热解, 可同时实现污染土壤的快速修复及污染油的有效回收.

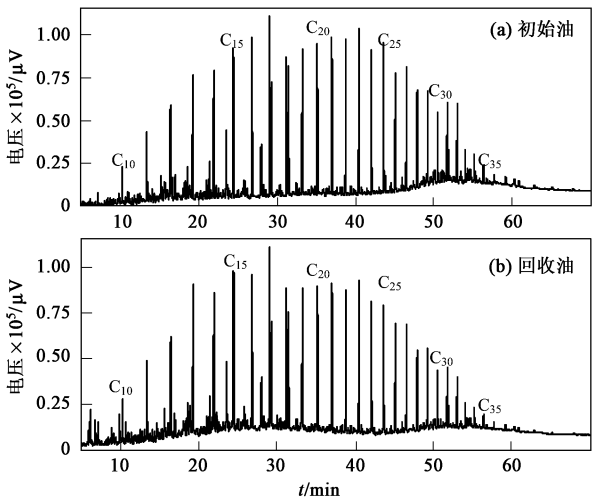

图 6　不同油样的气相色谱图

Fig. 6　Gas chromatogram for different oils

2.3　颗粒活性炭的重复利用

Liu 等[14, 15] 的研究表明, 微波多次辐照颗粒活性炭可导致其比表面积增加等性质变化, 而此类变化能否改变其增强微波加热土壤的能力, 将影响到该修复方法的经济性. 因此, 实验考察了颗粒活性炭重复用于增强微波热修复原油污染土壤的情况, 即在 2.2 节所述条件下修复后, 根据颗粒活性炭与土壤颗粒尺寸大小的差别(颗粒活性炭 ≥2 mm; 土壤 ≤ 250 μm), 采用筛分法回收颗粒活性炭(回收率为 95% ~ 97%) , 并将其在同样条件下重复用于增强微波热修复新的污染土壤, 如此重复 5 次. 结果显示, 重复使用中颗粒活性炭粒径略有减小(0.1~ 9 mm) , 这可能是因为掺入土壤和与土壤分离过程中的机械碰撞以及微波辐照时的高温加热使颗粒活性炭部分碎裂为细小的颗粒, 从而导致其粒径随着重复使用次数的增加而略有减小; 实验结果同时表明, 在颗粒活性炭重复用于增强土壤微波热修复中, 土壤的最终加热温度及污染油的去除率没有明显变化, 分别为 648~ 676 ℃和 98.3% ~ 99.7% (见图 7) . 这说明颗粒活性炭的重复使用虽然导致其比表面积、尺寸大小等性质有一定变化, 但基本没有改变其增强微波热修复的能力.

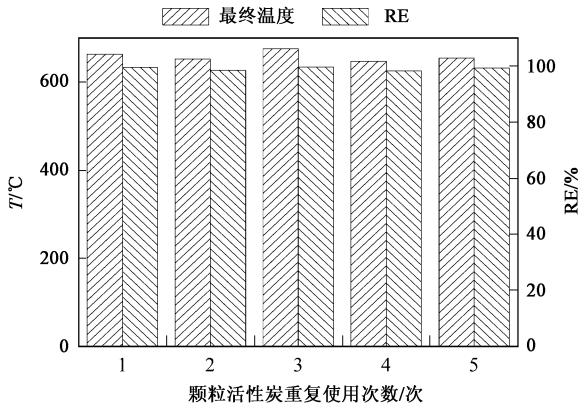

图 7　颗粒活性炭重复使用中土壤最终加热温度及污染油去除率

Fig. 7　Final temperature of the contaminated soil and RE of oil contaminant during GAC reusing in enhancement of microwave thermal remediation

3　结论

(1) 颗粒活性炭作为一种环境友好的强微波吸收体, 加入土壤中可以显著提高土壤的微波加热效果; 颗粒活性炭增强的微波热修复方法可快速、有效地净化原油污染土壤.

(2) 污染土壤的修复效果受颗粒活性炭剂量、微波功率、微波辐照时间、载气流速及系统压力等因素的影响, 其中前三者为主要影响因素, 后两者为次要影响因素; 在活性炭剂量为 10%、微波功率为 800 W、微波辐照时间为 15 min、载气流速为 150 $mL \cdot min^{-1}$ 及系统压力为 0.08 MPa 条件下, 土壤中原油污染物的去除率达 99% 以上.

(3) 这种颗粒活性炭增强的微波热修复方法, 由于微波加热的选择性加热和内外同时加热特点, 在去除土壤中污染油的同时避免了污染油组分的大量热解, 可同时实现污染土壤的快速修复及污染油的有效回收.

(4) 颗粒活性炭可重复用于增强微波热修复污染土壤, 重复使用中其增强微波热修复的能力基本未变.

参考文献:

[1]　李培军, 台培东, 郭书海, 等. 辽河油田石油污染土壤的 2 阶段生物修复[J]. 环境科学, 2003, **24**(3) : 74-78.

[2]　Oppelt E T. Hazardous waste destruction [J]. Environ Sci Technol, 1986, **20**: 12-318.

[3]　金钦汉. 微波化学 M]. 北京: 科学出版社, 2001. 177.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[4] Windgasse G, Dareman L. Microwave treatment of hazardous wastes: removal of volatile and semi-volatile organic contaminants from soil [J]. J Microwave Power Electromag Energy, 1992, **27**: 23-32.

[5] Kawala Z, Atamanczuk T. Microwave-enhanced thermal decontamination of soil [J]. Environ Sci Technol, 1998, **32**: 2602-2607.

[6] Di P K, Chang D P Y. Investigation of polychlorinated biphenyl removal from contaminated soil using microwave-generated steam [J]. J Air Waste Manage Assoc, 2001, **51**: 482-488.

[7] Abramovitch R A, Huang B Z. Decomposition of 4-bromobiphenyl in soil mediated by microwave energy [J]. Chemosphere, 1994, **29**: 2517-2521.

[8] Abramovitch R A, Huang B Z, Mark D, *et al*. Decomposition of PCBs and other polychlorinated aromatics in soil using microwave energy [J]. Chemosphere, 1998, **37**: 1428-1436.

[9] Abramovitch R A, Huang B Z, Abramovitch D A, *et al*. *In situ* decomposition of PCBs in soil using microwave energy [J]. Chemosphere, 1999, **38**: 2227-2236.

[10] 蔡智鸣, 张俊勇, 杨科峰. 质谱测定市售 0 号柴油成分[J]. 同济大学学报, 2002, **30**(1): 124-126.

[11] Clark D E, Folz D C, West J K. Processing materials with microwave energy [J]. Mater Sci Eng A, 2000, **287**: 153-158.

[12] Shang H, Snape C E, Kingman S W, *et al*. Treatment of oil-contaminated drill cuttings by microwave heating in a high-power single-mode cavity [J]. Ind Eng Res, 2005, **44**: 6837-6844.

[13] Metaxas A C. Microwave heating [J]. Power Engineer, 1991, **9**: 239-247.

[14] Liu X T, Quan X, Bo L L, *et al*. Temperature measurement of GAC and decomposition of PCP load on GAC and GAG-supported copper catalyst in microwave irradiation [J]. Appl Catal A, 2004, **264**: 53-58.

[15] Liu X T, Quan X, Bo L L, *et al*. Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by microwave irradiation [J]. Carbon, 2004, **42**: 415-422.

第五届国际水协会膜技术大会暨展览会通知

第五届国际水协膜技术大会暨膜技术与设备展览会(IWA Membrane Technology Conference & Exhibition)是2009年度全世界最有影响力的膜产业界的盛事之一, 本次大会由清华大学与国际水协联合主办, 将于2009年9月1~3日在北京召开.

大会将邀请来自国际水协、联合国教科文组织、耶鲁大学、牛津大学、新南威尔士大学、清华大学、中国科学院、北京大学、天津大学、浙江大学、哈尔滨工业大学、上海交通大学等国内外著名大学和研究机构的专家学者参会, 与您分享当前膜领域最新研究动态和成果.

届时, 也会有来自各国的膜企业参加展览会, 为业内人士提供与国内外顶尖学者和业界著名企业家交流沟通的平台和机会, 让您了解到当前最新的膜技术应用案例与成果.

热忱希望您充分利用此次机会踊跃投稿! 具体要求请见大会官方网站. 期待我们在北京相聚!

会议主要围绕以下几个内容展开:

(1) 新型膜材料和装置;

(2) 不同的膜和复合膜的工艺;

(3) 膜污染机理和控制;

(4) 饮用水处理;

(5) 生活污水处理和回用;

(6) 工业废水处理和回用;

(7) 脱盐工艺;

(8) 工程案例研究.

会议网站: http://www.IWA-MTC2009.org

联系电话: 010-62796518; 010-62780050

联系人: 张硕洁 张凯琴

传真: 010-62771472; 010-62795275

E-mail: iwamtc2009@tsinghua.edu.cn; iwamtc2009@gmail.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net